

(C) WPI / Thomson

AN - 1984-091623 [15]
 A - [001] 014 022 040 163 199 220 221 222 226 231 242 273 299 331 336 341
 359 400 473 476 48- 541 546 549 551 567 572 575 583 589 720
 AP - JF19820146938 19820826
 CPK - MITR
 DC - A21 E13
 DCR - [1] 14903 USE; 5914 USE; 92290 USE
 DR - 0472-U 0737-U 0850-U 5115-U
 DW - 198415
 IC - C08G59/18; C08J5/24; C08K7/06; C08L63/00
 IN - MATSUMOTO S; NAKAMOTO H
 KS - 0218 0226 1282 1373 1601 2000 2020 2100 2196 2296 2300 2301 2302 2493
 2545 2585 2600 2609 2629 3083 3183
 LMTA- 1984-028900
 M3 - [01] F011 F012 F021 G010 G100 H1 H181 H2 H201 K0 L1 L145 M113 M200
 M312 M321 M332 M342 M381 M391 M413 M510 M521 M531 M540 M701 M903 Q130
 Q620 R034 R038
 MC - A05-A02 A08-D03 A08-D04 A10-E18 E07-D09
 PA - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD
 PN - JF59038226 A 19840302 DW198415
 PR - JF19820146938 19820826
 XIC - C08G-059/18; C08J-005/24; C08K-007/06; C08L-063/00; C08G-059/00;
 C08G-059/14; C08G-059/40; C08G-059/50; C08K-007/00
 AB - Composn. comprises (a) 100 pts.wt. addition prod. having number-average
 molecular wt. 2,000-4,000, prepd. from (i) aromatic polyamine and (ii)
 bisphenol-A-glycidylether and/or bisphenol-F-diglycidylether (equiv.
 ratio (i)/(ii) is 1/3-1/6); and 0.1-10 pts.wt. cyano-ethylated
 imidazole.
 The polyamine (i) is pref. m-phenylenediamine, 4,4-methylenedianiline,
 4,4-diamino-diphenylsulfone or 3,3-diaminodiphenylsulfone. (ii) having
 epoxy equiv. below 200 is pref. used.
 The composn. has good mechanical strength and good resistance to heat
 the water. The composn. is used in prepreg mfr.
 ICAI- C08G59/00; C08G59/14; C08G59/18; C08G59/40; C08G59/50; C08J5/24;
 C08K7/06; C08L63/00
 ICCI- C08G59/00; C08J5/24; C08K7/00; C08L63/00
 INW - MATSUMOTO S; NAKAMOTO H
 IW - POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN AROMATIC POLY AMINE ADD PRODUCT
 BISPHENOL-A POLYGLYCIDYL ETHER BISPHENOL DI GLYCIDYL
 IWW - POLYEPOXIDE RESIN COMPOSITION CONTAIN AROMATIC POLY AMINE ADD PRODUCT
 BISPHENOL-A POLYGLYCIDYL ETHER BISPHENOL DI GLYCIDYL
 NC - 1
 NPN - 1
 OPD - 1982-06-26
 PAW - (MITR) MITSUBISHI RAYON CO LTD
 PD - 1984-03-02
 TI - Epoxy! resin composn. contg. aromatic poly:amine addn. prod - with
 bisphenol-A glycidyl! ether and/or bisphenol F di:glycidyl ether

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭59—38226

⑫ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 G 59/18 6958—4 J
 59/14 6958—4 J
 C 08 J 5/24 7446—4 F
 C 08 K 7/06 CAM 7342—4 J
 C 08 L 63/00 6958—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)3月2日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物

⑮ 発明者 中本英夫

名古屋市東区大幸町610番地三

菱レイヨン株式会社内

⑯ 特 願 昭57—146938

⑰ 出 願 昭57(1982)8月26日

⑱ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社

⑲ 発 明 者 松本鶴義

東京都中央区京橋2丁目3番19号

名古屋市東区大幸町610番地三

菱レイヨン株式会社内

⑳ 代 理 人 弁理士 田村武敏

明 細 書

1. 発明の名称

炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

一種もしくは、二種以上の芳香族ポリアミンと、エポキシ当量が200以下であるビスフェノールAジグリシジルエーテルおよび／またはビスフェノールドジグリシジルエーテルとを $1/3 \sim 1/6$ なる割合で反応せしめた数平均分子量が2000～4000なる付加反応物と、イミダゾールのシアノエチル化合物とからなることを特徴とする炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、低湿かつ速硬化性及び貯蔵安定性を有し、その硬化成形物の耐熱性、耐水性、機械的強度に優れており、とくに炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物として適正を有するエポキシ樹脂組成物に関するものである。

ゴルフシャフト、釣竿などのスポーツ用品に広く使用されている円筒形状の炭素繊維強化ブ

ラストック(以下CFRPと称す)は、近年生産性の向上、もしくはその成形加工作業環境の改善などの観点から、フッラメントワインディング成形法に代わってプリプレグを使用する乾式積層成形法に広く採用されている。

CFRP用マトリックス樹脂としては、炭素繊維に対する接着性、得られるCFRPの強度的物性の点から、エポキシ樹脂が主として使用されている。しかしながら、エポキシ樹脂は高温で長時間の硬化処理条件を必要とするという欠点を有している。例えば、炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物として、硬化剤にジシアレンジアミドを用い、かつ、硬化促進剤にジクロロフェニル-1,1-ジメチルウレア等の特定の尿素誘導体を用いる方法が特開昭55-73925号として提案されているが、当該発明によるエポキシ樹脂の完全硬化に必要とする温度は従来採用されてきた170℃から140℃以下にまで下げることが可能であり著しい低温硬化を達成しているが、近年に於てはその硬化温度のより一層

の低下、とくに120℃以下の低温で完全硬化せしめることへの要求が高まってきている。

上記した低温硬化型エポキシ樹脂の硬化を、120℃以下の温度で強制的に硬化させた場合得られる硬化物の耐熱性、耐水性ならびに機械的強度は不十分なものとなる。とくに、炭素繊維のように加熱によっては殆んど膨張しないか僅かに収縮する特性を示す繊維を補強用繊維として用いたCFRPに於ては、その成形温度が高ければ高いほど成形物中にマトリックス樹脂の熱膨張に基づき熱残留応力が大きくなり、繊維配列の僅かな乱れによって成形品が曲ったり、クラックなどの欠陥が生じやすくその収率を低下させるという問題があった。とりわけ釣竿のように先端の口後が小さい成形品の場合、竿の曲りを極力防止するという観点から120℃以下の低温でも完全に硬化し、かつ、得られるCFRPの耐熱性の低下もなく、機械的強度良好な成形品を提供しうる貯蔵安定性のよい、エポキシ樹脂組成物の出現が要望されている。本発明者ら

本発明で用いるビスフェノールAジグリシルエーテルおよび／またはビスフェノールDジグリシルエーテルのエポキシ当量は200以下のものを使用する必要がある。エポキシ当量が200を超えるものを用いると、芳香族ポリアミンとの付加反応物の粘度が極めて高くなり、炭素繊維を補強用繊維とするプリプレグへの加工性及びプリプレグの貯蔵安定性が著しく低下するので好ましくない。本発明で用いる前記付加反応物は、上記のビスフェノールAジグリシルエーテルおよび／またはビスフェノールDジグリシルエーテルと適切な量論の芳香族ポリアミンを熱処理し適切な粘度に到達したとき反応を停止することにより得ることができる。ここで、その量論は極めて重要であり、芳香族ポリアミンとエポキシ樹脂の量論比が $1/3 \sim 1/6$ の範囲にある必要がある。量論比が $1/2$ 未満では、芳香族ポリアミンが過剰となりその硬化物の耐熱性、強度等の特性が低下し、望ましくなく、また $1/6$ を超えて用いる場合、芳香族ポリアミ

は、このような点に鑑み鋭意検討を進め100℃以下の低温で、かつ、速やかに硬化し、硬化物の耐熱性、耐水性ならびに機械的強度の良好なエポキシ樹脂組成物よりなる本発明を完成した。

その要旨とするところは、

一種もしくは二種以上の芳香族ポリアミンとエポキシ当量が200以下であるビスフェノールAジグリシルエーテルおよび／または、ビスフェノールDジグリシルエーテルとを $1/3 \sim 1/6$ の量論なる割合で混合し数平均分子量が2000～4000となるように反応せしめた付加反応物と、イミダゾールのシアノエチル化合物とからなることを特徴とする炭素繊維強化用エポキシ樹脂組成物にある。

本発明で用いる芳香族ポリアミンとしては、3,3'-ジフェニレンジアミン、4,4'-ジフェニレンジアミン、4,4'-メチレンジアミン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられ、これらは、単独でもあるいは混合して用いても良い。

ンが不足となりすぎるため、その硬化物の耐熱性、強度が低下するので好ましくない。

尚、ここでいう量論は、化学量論を意味し、エポキシ基1個がN-1結合1個に相当する当量を意味する。

付加反応物を得る熱処理温度は、その反応物が適切な分子量に至る時間とその制御性とから決められるものであるが、エポキシ樹脂過剰の量論では、熱処理温度を高くし、処理時間を短かくすることが可能であるが、エポキシ樹脂少過剰の量論ではゲル化し易いためその制御法から熱処理温度は低めとする必要がある。

また、該付加反応物は、数平均分子量が2000～4000の範囲に入るように反応を制御する必要がある。数平均分子量が2000未満では、タックが過剰となり、同時に硬化性が悪くなる。他方、4000を超えると極めて高粘度となり、作業性の低下を招くばかりでなく、貯蔵安定性が低下するので好ましくない。かくして得られる変性エポキシ樹脂は、通常のエポキシ樹脂組成

物と比較し、低腐蝕化性に優れ、かつ硬化物の機械的強度、耐水性、耐熱性も極めて良好であるという特徴を発見するものである。

次に、本発明で用いるイミダゾールのシアノエチル化合物は、特に限定されるものではないが、その具体例としては、1-シアノエチル-2-メチル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-イソプロピル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-イミダゾールなどを挙げることができる。

該イミダゾールのシアノエチル化合物の好適な使用量は、付加反応物の100重量部に対して0.1〜10重量部であり、0.1重量部以下では、本発明の効果がなくなり、10重量部以上用いるとその貯蔵安定性の低下を招くので好ましくない。

なお、本発明を実施するにあたっては、本発明の目的を害しない範囲で熱可塑樹脂、無ホソ

リカ、顔料等を添加してもさしつかえない。さらに、本発明は炭素繊維の他にガラス繊維、有機繊維など炭素繊維以外の補強用繊維が含まれていてもさしつかえない。また、本発明に使用する炭素繊維はレーヨン系、ポリアクリルニトリル系、ビッチ系など、いずれの炭素繊維であってもさしつかえない。

以下、実施例により説明する。なお、実施例中「部」とあるのは重量部の意である。

実施例1

エポキシ樹脂（エポコート828、シエル化学登録商標）100部に4、4'-ジアミノジフェニルスルホン10部を加えて、攪拌器つき加熱容器に入れて、内温150℃で攪拌下4時間付加反応せしめた後、冷却した。ここで得られた反応付加物100部に対して、1-シアノエチル-2-フェニル-イミダゾール2部を加え、50℃で加熱混合してブリブレグ用エポキシ樹脂組成物を得た。

次にアクリルニトリル系繊維を燃成して製造

された炭素繊維トウを一方向に引揃えた後、前記樹脂組成物を加熱溶解して分選させて、一方向引揃え炭素繊維ブリブレグを得た。得られたブリブレグは適度な粘着性と可撓性を有していた。また、50℃で40日間保管した後もブリブレグの粘着性の変化は少なく、良好な貯蔵安定性を有していることが認められた。

上述の如くして得られたブリブレグを長さ20cm巾10cmに裁断したものを、繊維方向が同一方向となるように積層して、離型性タフトで包み、さらに2枚の離型フィルム間に挿入して90℃に加熱されたプレスに入れ、8kg/cm²に加圧して2時間硬化し、厚さ2mmのCFRPを得た。

該手続によって得られたCFRP板の曲げ試験ならびにILSSをASTM D-2344ならびにASTM D-790に準じて測定を行なった。また、CFRP板を6時間煮沸して吸水させた後、同様の方法で曲げ強度とILSSを測定することによってCFRP板の耐水性を調べた。結果は第1表に示したように優れたコンポジット物性と良

好な、耐熱性ならびに耐水性を有していた。

第 1 表

項 目	測定温度	吸水試験前		吸水試験後	
		20℃	100℃	20℃	100℃
強度 (kg/cm ²)		170	157	150	149
弾性率 (10 ³ kg/cm ²)		11.6	11.2	11.5	11.0
強度 (kg/cm ²)		9.3	7.9	8.5	6.6
弾性率 (10 ³ kg/cm ²)		0.85	0.86	0.87	0.83
ILSS (kg/cm ²)		9.2	7.0	7.5	5.8

比較例1

実施例1の1-シアノエチル-2-フェニル-イミダゾールの代わりに、N-(3,4-ジクロロフェニル)-N',N'-ジメチルウレア5部および、ジシアングアニド4部用いる他は、全て実施例1と同じ手法でブリブレグを得た。

得られたプリブレグは適当な粘着性と可撓性があり、容器において40日間保管した後もプリブレグの粘着性の変化は少なく、貯蔵安定性も良好であった。該プリブレグを実施例1と同じ条件でプレス成形したところ、硬化が不完全であり、いずれのコンポジット物性も極めて低いものであった。また、該CFRPコンポジットを示差熱分析測定機で発熱挙動を調べたところ、残存発熱が極めて大であることが観察された。

実施例2

イミダゾール系化合物として、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール2部を用いる他は全て実施例1と同じ手法でプリブレグを得た。

該プリブレグを $0^{\circ}/\pm 30^{\circ}$ の構成で、長さ1 m 20 mmのテーパー付マンドレル（直径は一端が8 mmで他端は3 mm）に横着した後、離型剤を塗布したポリエステルフィルムを巻き90℃のオーブンに入れて、60分間硬化させた後、マンドレルから引抜き、さらに90℃で60分間アフターキ

ャーを行なって円筒形中空パイプを得た。成形中曲り、クラック等の欠陥を発生したものはなく、得られたパイプは外觀、強度とも良好であった。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 田村 武 敏